

L8 ANSWER 5 OF 13 WSCA COPYRIGHT 2003 PAINT RESEARCH on STN
ACCESSION NUMBER: 304166 WSCA
DOCUMENT NUMBER: 90-04166
TITLE: Radiation-curable coating composition.
PATENT ASSIGNEE: TOYO INK MANUFACTURING CO
SOURCE: Japanese Unexamined Patent, 7 pp: Jap. Pat. Abs
(Unexamined) 1989, Vol 89 No 31, Gp G, 31.
PATENT INFORMATION: JP 01161067
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
ABSTRACT: The compsns. comprise an unsatd. monomer and a resin
obtained by reaction of a hydroxy-functional epoxy
resin with a lactone and then with a carboxylic acid.
CLASSIFICATION CODE: 80 Radiation Curing
INDEX TERM: Radiation-curable Coatings: epoxies (modified
, by lactones/carboxylic acids; Epoxy Resins:
modified, by lactones/carboxylic acids
SUPPLEMENTARY TERM: UV-curable compsn; electron beam-curable compsn;
ultraviolet-curable compsn; EB-curable compsn
CHEMICAL NAME: LACTONE; EPOXY RESIN; CARBOXYLIC
ACID

⑫ 公開特許公報(A)

平1-161067

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 D 3/58

5/00

識別記号

P J M

P K S

1 0 2

庁内整理番号

7038-4J

7038-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

⑮ 特 願 昭62-317351

⑯ 出 願 昭62(1987)12月17日

⑰ 発 明 者 佐 藤 孝 二 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑱ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) エポキシ化合物のエポキシ基どうしの反応による2級水酸基含有エポキシ樹脂にラクトン化合物を反応させ、さらに一価カルボン酸を反応させてなる樹脂。

(B) ラジカル重合性二重結合を有するモノマー。

(C) 必要に応じてラジカル重合開始剤。

を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

(産業上の利用分野)

本発明は活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関するものであり、詳しくは紫外線もしくは電子線等の照射により硬化し、しかも、印刷適性、基材への密着性および折曲げ性等に優れた活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、活性エネルギー線による硬化性被覆組成物の研究はさかんにおこなわれており、その中でも印刷インキ、クリアーワニス、塗料、接着剤、フォトレジスト等の分野では実用化が進められている。これらはラジカル重合性を有するラジカル重合性モノマーおよびプレポリマーと、必要に応じてラジカル重合開始剤、顔料からなっており、プレポリマーとしてはアルキッドアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタン変性アクリレート等が、またモノマーとしては、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加体ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加体モノアクリレート等が用いられていた。

特に金属印刷、カルトン印刷の場合であって、後加工適性が要求される場合は塗膜にフレキシビリティが要求され、それを満足するものとして樹脂についてはエポキシエステル(エポキシ基と一価カル

ボン酸のエステル)が使用されている場合が多い。しかし、さらに一段と後加工適性の高いものが必要される場合は必ずしも満足するものではなく、活性エネルギー線硬化性被覆組成物の適用範囲を狭めているのが実情であった。

「発明の構成」

(問題点を解決するための手段)

本発明は、これらの欠点を改良すべく鋭意研究の結果、印刷適性や基材への密着性、折曲げ性に優れた活性エネルギー線硬化性被覆組成物を発明するに至った。

すなわち本発明は、

(A) エポキシ化合物のエポキシ基どうしの反応による2級水酸基含有エポキシ樹脂にラクトン化合物を反応させ、さらに一価カルボン酸を反応させてなる樹脂、

(B) ラジカル重合性二重結合を有するモノマー、

(C) 必要に応じてラジカル重合開始剤、

を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関するものである。

本発明の(A)の樹脂において、エポキシ化合物

樹脂としては、例えばYDF2001、2004、2007(東都化成)等がある。

さらに2級の水酸基含有の生成物とラクトン化合物との反応は100℃～300℃、好ましくは130℃～200℃で触媒の存在下で行われる。ラクトン化合物とは γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のエスルの官能基-CO-O-を環内に含む化合物であるが、折曲げ等の可撓性に対しては ϵ -カプロラクトンの使用が望ましい。また、触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物、塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ等のハロゲン化スズが用いられ、その使用量は全仕込み量に対し1～1000ppmが好ましい。2級の水酸基含有の生成物とラクトン化合物との反応比は、重量比で5～9.5対9.5～5、好ましくは30～9.5対5～7.0がよい。

ラクトン反応物とラジカル重合性二重結合を有する一価カルボン酸との反応は、80～120℃で不

動としが反応して生じた2級水酸基含有のエポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。

一般に、ビスフェノールグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が使用されることが多い。ビスフェノールグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、およびそれらの水添加物が使用できる。いずれもエポキシ化合物のエポキシ基どうしが反応して2量体以上になり、2級の水酸基が生じたものを言う。

ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、例えばエビコート1001、1002、1003、1055、1004、1007、1009(油化シエルエポキシ樹脂)等がある。また、その水添加物は、例えばST-5080、ST-5100(東都化成)等がある。

さらに、ビスフェノールFジグリシジルエポキシ

活性溶媒の環流下で、反応触媒としては塩酸、硫酸、P-トルエン、スルホン酸等の酸触媒、ハイドロキノン、メトキシノン等の重合禁止剤を用いて行われる。

ラジカル重合性二重結合を有する一価カルボン酸は(メタ)アクリル酸、ソルビン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、桂皮酸等がある。またラクトン反応物とラジカル重合性二重結合を有しない一価カルボン酸の反応は、例えば、攪拌機付4つ口フラスコで100～200℃、好ましくは130～170℃の間で行われる。さらに窒素ガスまたは炭酸ガス等の不活性ガス気流下で、必要に応じて反応溶媒を使用することもある。また、触媒としてはアミン計のものが使用される。また、エポキシ開環後の水酸基とラジカル重合性二重結合を有しない一価カルボン酸との反応が行われることもあり、その反応は200～300℃、好ましくは220～260℃の間で不活性ガス気流下で反応触媒を使用して行う。

反応の有無は上記一価カルボン酸の残存率で判定する。ラクトン反応物と上記一価カルボン酸との反応モル比はラクトン反応物のエポキシ基1個に対し、

一価カルボン酸 1 モル以上反応させる。

ラジカル重合性二重結合を有しない一価カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、*n*-ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、メトキシ酢酸、ノニール酸、ヤシ油脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、アルキル安息香酸、アルキルアミノ安息香酸、フェニル酢酸、ハロゲン化安息香酸、アニス酸、ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、ロジン、水添加ロジン等がある。さらには多価カルボン酸と、一価アルコールまたは一個のアルコール性水酸基を残したエステル化物と、のエステル化物等がある。

なお、多価カルボン酸、すなわち 2 個以上のカル

(以下余白)

エチルアルコール、プロピルアルコール、アリルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の脂肪族系アルコール、ベンジルアルコール、フェノール、アルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物、等の芳香族アルコール、シクロヘキサノール、ロジンアルコール、水添加ロジンアルコール等が挙げられる。また、1 個のアルコール性水酸基を残したエステル化物とは先に記載された一価カルボン酸とのエステル化物である。

(B) のラジカル重合性二重結合を有するモノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、カプリル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリ

ボキシル基を有する有機化合物とはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アルキルコハク酸、グルタル酸、マレイン酸またはそれらの酸無水物、フマル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、OSK-DASL-12、OSK-DASL-20、OSK-DASB-12、OSK-DASB-20、OSK-DAUL-20、OSK-DAUB-20 (OSK シリーズは岡村製油㈱長嶺二塩基酸)、アマニ油脂肪酸や桐油脂肪酸等のグイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、*o*-フタル酸、水添加 *o*-フタル酸、ハイミック酸、メチルハイミック酸、ジフェン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタリン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびそれらの酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘミメリット酸、トリメシン酸、ブレニット酸、メロファン酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ホモフタル酸、*o*, *m*, *p* フェニレン二酢酸、*o*-フェニレン酢酸- β -プロピオン酸等の芳香族多価カルボン酸、ロジンのグイマー酸等が挙げられる。

一価のアルコールとしては、メチルアルコール、

レート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の 1 官能モノマーが挙げられる。さらに 2 官能以上のモノマーとしてエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンチルグリコール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレートジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ジ)グリセリンポリ(メタ)アクリレート、(ジ)グリセリンアル

キレンオキサイドポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキサイドトリ(メタ)アクリレートジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンアルキレンオキサイドテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンアルキレンオキサイドトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンアルキレンオキサイドテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジ(メタ)アクリレート、ジヒドロキシベンゼンアルキレンオキサイドジ(メタ)アクリレート、トリヒドロキシベンゼンアルキレンオキサイドジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、水添加ビ

スフェノールAアルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールFアルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。さらにその他にラクトン付加体のモノマーが挙げられる。すなわち、ポリエチレングリコールポリラクトネートジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリラクトネートジ(メタ)アクリレート、アルキレングリコールポリラクトネートジ(メタ)アクリレート、グリセリンポリラクトネートトリ(メタ)アクリレート、ジグリセリンポリラクトネートテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリラクトネートトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレートベンタエリスリトールポリラクトネートテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールポリラクトネートヘキサアクリレート等の各ポリオールラクトネートポリアクリレートである。なお、上記モノマーのラクトンはγ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等のエステル官能基-CO-O-を環内に含む化合物である。

本発明の被覆組成物の使用において、活性エネルギー線が紫外線である場合には、光増感剤、すなわちラジカル重合開始剤(ラジカル重合促進剤も)

(C)を添加する必要がある。ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、α-アクリルベンゾイン等のベンゾイン系増感剤、ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、テトラクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、アセトフェノン等のアリアルケトン系増感剤、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルp-ジメチルアミノアセトフェノン等のジアルキルアミノアリアルケトン系増感剤、チオキサントン、キサントンおよびそのハロゲン置換体等の多環カルボニル系増感剤が挙げられ、これらの単独もしくは適宜組み合わせにより用いることもできる。これらの光増感剤は組成物中に1~30重量%の範囲で用いることができるが、好ましくは0~15重量%の範囲であることが望ましい。

活性エネルギー線硬化性インキ組成物とするには

上記希釈ワニスに通常は顔料を分散させるが、この方法は特に限定されることなく、三本ロール、ボールミル等の常法の分散方法において行うことができる。また、有機、無機、体質顔料の他に、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、熱重合禁止剤等を添加することができる。勿論、顔料を使用していないインキ組成物であってもよい。さらに本発明の効果を阻害しない範囲で他の樹脂を併用することも可能である。

以下、具体例により本発明を説明する。例中の部は全て重量部を示す。

製造例 - 1

エビコート1001(油化シエルエポキシ樹脂製)

900部

水添加ロジン 1320部

トリエチレンジアミン 2部

キシロール 100部

を攪拌機付4つ口フラスコに仕込み、窒素ガス気流下で150℃、1時間反応させる。さらに昇温し、240℃、10時間反応させ酸価9.8になったので、冷却、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂aとする。

製 造 例 - 2

エビコート 1001	900 部
ε-カプロラクトン	228 部
テトライソプロピルチクネート	0.1 部
キシロール	50 部

を攪拌機付 4 つ口フラスコに仕込み、窒素ガス気流下で 180℃、10 時間反応させる。

さらに、

水添加ロジン	1320 部
トリエチレンジアミン	2 部

を仕込み 150℃、1 時間反応させる。さらに、昇温し、240℃、10 時間で酸価 9.8 になったので、冷却、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂 b とする。

製 造 例 - 3

YDF-2004 (東都化成製ビスフェノール F エポキシ樹脂)	1600 部
アクリル酸	144 部
ハイドロキノン	1.5 部
トリエチレンジアミン	1.5 部
トルエン	100 部

を攪拌機付 4 つ口フラスコに仕込み、空気気流下で

γ-ブチル安息香酸	712 部
トリエチレンジアミン	2 部
キシロール	100 部

を攪拌機付 4 つ口フラスコに仕込み、窒素ガス気流下で 150℃、1 時間反応させ、さらに昇温し、220℃、8 時間で酸価 9.7 になったので、冷却し、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂 c とする。

製 造 例 6

ST-5080	1000 部
ε-カプロラクトン	228 部
塩化第 1 錫	0.3 部
キシロール	60 部

を攪拌機付 4 つ口フラスコに仕込み、窒素ガス気流下で 180℃、10 時間反応させる。

さらに、

γ-ブチル安息香酸	712 部
トリエチレンジアミン	2 部

を仕込み、150℃、1 時間反応させる。さらに昇温し、220℃、8 時間で酸価 9.7 になったので、冷却し、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂 f とする。

100℃、10 時間反応させる。酸価 4.8 になったので、冷却、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂 c とする。

製 造 例 4

YDF-2004	1600 部
ε-カプロラクトン	336 部
ジブチル錫オキシド	0.2 部
トルエン	100 部

を攪拌機付 4 つ口フラスコに仕込み、窒素ガス気流下で 180℃、10 時間反応させる。

さらに、

アクリル酸	260 部
ハイドロキノン	2 部
トリエチレンジアミン	2 部

を仕込み、100℃、7 時間反応させる。さらに、γ-ブチル安息香酸 20 部を仕込み、100℃、7 時間で酸価 16.1 になったので、冷却、脱溶媒し、くみ出した。これを樹脂 d とする。

製 造 例 5

ST-5080 (東都化成製ビスフェノール A 水添加エポキシ樹脂)	1000 部
------------------------------------	--------

次に製造例で得られた樹脂 (またはプレポリマー) と、モノマー等とを用い、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を作製した。以下、表-1 に記す。

(以下余白)

表-1

硬化性被覆組成物

		比較例 サンプル				実施例 サンプル			
		1	2	3	4	5	6	7	8
樹 脂	a	30.0			30.0				
	b					32.0			32.0
	c		35.0						
	d						37.0		
	e			30.0					
	f							32.0	
モノマー ABDE-4		37.9			44.9	35.9			42.9
(注-1) TMPTA			32.9				30.9		
TMPEOA				37.9				35.9	
光 増 感 剤		7.0	7.0	7.0	—	7.0	7.0	7.0	—
ハイドロキノン		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔 料		25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(注-1) モノマー

ABPE-4 : ビスフェノール A 4 モルエチレンオ
キサイド付加体ジアクリレートTMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレ
ートTMPEOA : トリメチロールプロパン 3 モルエチ
レンオキサイド付加体トリアクリレ
ート光増感剤 : 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾ
フェノン / ベンゾフェノン = 2 / 5顔 料 : ファイネスレッド F2BW : 東洋インキ製
造の製紅顔料

実 施 例 1

表-1 に示す被覆組成物 (印刷インキ) , すなわ
ち、比較例サンプル 1 ~ 4 , 実施例サンプル 5 ~ 8
を KORD ハイデルベルグで印刷し、印刷時の非
画線部への汚れ、水巾 (注-1) を測定した (表-
2) .

(以下余白)

表-2

	比較例 サンプル				実施例 サンプル			
	1	2	3	4	5	6	7	8
汚れ発生開始枚	10000枚で発生	2800枚で発生	10000枚で発生	10000枚で発生	20000枚で発生なし	10000枚で発生	20000枚で発生なし	20000枚で発生なし
水 巾 (注-1)	12~20	14~16	12~20	12~20	8~22	12~22	12~20	8~20

(注-1) 水巾：印刷機に湿し水の量をコントロールする装置を設けて測定した。数字は湿し水の量を表す目盛りで特に単位はない。

表中下限の数字は水の量を少なくしていったときの汚れの発生した水の量を表す。また、上限の数字は水の量を多くしていった場合にインキが乳化して転移不良になった水の量を表す。

実施例 2

次に表-1に示す活性エネルギー線硬化性被覆剤を、TFS板に、それぞれアルキッド樹脂、エポキシフェノール樹脂、アクリル樹脂の塗料を塗装した各種塗装板にサンプル1~8についてはRIテスターで30mg/100cm²の塗布量で印刷した。表-3のサンプル1~3、5~7については80W/cmの強度を有する高圧水銀灯2灯の下10cmのところをコンベアーにのせ、照射し、硬化させた。

またサンプル4、8についてはカーテンビーム型電子線照射装置を用い、10Mradの照射を行い、硬化させた。以下、得られた各塗膜の密着性、折曲げ性についての結果を表-3に示す。

(以下余白)

表-3

		比較例 サンプル				実施例 サンプル			
		1	2	3	4	5	6	7	8
密着性 (注2)	・7Bキッドタイプ	100	100	100	100	100	100	100	100
	・エポキシフェノールタイプ	50	0	60	60	80	30	80	100
	・7クリルタイプ	50	0	70	70	80	30	80	100
折り曲げ性 (注3)		1.5	1.5	1.0	1.5	0	0.2	0	0

(注-2)

密着性の数値はセロファンテープ剥離テストでの塗膜の残存率を示す。

(注-3)

折曲げ性とはTFS板（スズメッキされていない鋼板）をエポキシフェノール樹脂で塗装した板上に各サンプルを印刷又は塗装後効果させ、その後エポキシエステル-メラミンタイプのトップコートをした。さらにそのパネルを少し折曲げた後、直方体の鉄（49g/cm）を50cmの距離で落下させ塗膜のクラックの割合を見たもの。従って表中の注-3の数字はクラックの生じる程度を示す。

0：全く認められない。

1：25倍ルーペでクラック少し認められる。

2：10倍ルーペでクラック少し認められる。

3：10倍ルーペでクラックあり（肉眼で少しクラック認められる。）

4：肉眼でクラック認められる。

5：皮膜がはがれてくる。

「発明の効果」

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は従来知られている被覆剤に比べ、実施例1、実施例2に示されているように印刷効果がよく、さらに密着性、折曲げ性等に優れ、活性エネルギー線硬化性被覆組成物の適用範囲を広めることができる。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社